

ELECTROCHEMICAL APPARATUS

Publication number: JP62100657 (A)

Publication date: 1987-05-11

Inventor(s): MASE SHUNZO; SOEJIMA SHIGEO

Applicant(s): NGK INSULATORS LTD

Classification:

- international: G01N27/419; G01N27/26; G01N27/27; G01N27/30;
G01N27/406; G01N27/409; G01N27/413; G01N27/416;
G01N27/417; G01R17/02; G01N27/417; G01N27/26;
G01N27/27; G01N27/30; G01N27/403; G01N27/406;
G01N27/409; G01N27/416; G01R17/00; (IPC-1-7): G01N27/46;
G01N27/58

- European: G01N27/417

Application number: JP19850239828 19851026

Priority number(s): JP19850239828 19851026

Also published as:

JP6068483 (B)

JP1938784 (C)

EP0227257 (A2)

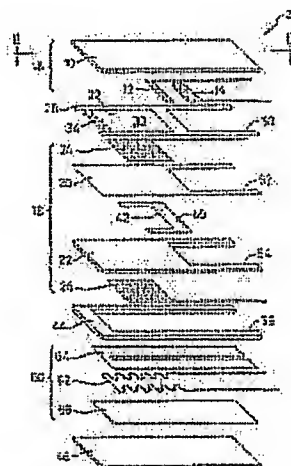
EP0227257 (A3)

EP0227257 (B1)

more >>

Abstract of JP 62100657 (A)

PURPOSE: To improve the fouling of a pumping electrode and deterioration thereof, by arranging first and second electrodes of an electrochemical pumping cell facing each other as sandwiching a solid electrolyte. **CONSTITUTION:** A first electrode 24 of an electrochemical pumping cell 18 and a third electrode 12 of an electrochemical sensing cell 16 are exposed to an internal void to which a gas to be measured is introduced under a specified diffusion resistance, as formed in an integral electrochemical element 2 constructed containing the electrochemical pumping cell 18 and the electrochemical sensing cell 16. On the other hand, a second electrode 26 of the pumping cell 18 and a fourth electrode 14 of the sensing cell 16 are arranged in a space having a reference gas formed in the element 2 and moreover, the electrodes 24 and 26 are arranged facing as sandwiching solid electrolytes 20 and 22. The electrode 26 is exposed to a space where a reference gas presents formed in an element 2 together with the electrode 14. This enables a specified electrochemical pumping action between the electrode 26 and the electrode 24 exposed to the internal void, thereby eliminating exposure of the electrode 26 of the gas being measured.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-100657

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月11日

G 01 N 27/58
27/46

B-7363-2G
A-7363-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 電気化学的装置

⑯ 特 願 昭60-239828

⑰ 出 願 昭60(1985)10月26日

⑱ 発 明 者	間 瀬 俊 三	愛知県海部郡飛島村大字飛島新田字元起之郷435番地
⑲ 発 明 者	副 島 繁 雄	名古屋市名東区猪高町大字猪子石字地アミ25番地の70
⑳ 出 願 人	日本碍子株式会社	名古屋市瑞穂区須田町2番56号
㉑ 代 理 人	弁理士 中島 三千雄	外2名

明 細 書

1. 発明の名称

電気化学的装置

2. 特許請求の範囲

(1) 第一の板状の固体電解質とこの固体電解質に接して設けられ且つ該固体電解質を間にして互いに対向するように配置された第一及び第二の電極とを含む電気化学的ポンピングセルと、

第二の板状の固体電解質とこの固体電解質に接して設けられた第三及び第四の電極とを含む電気化学的センシングセルと、

前記電気化学的ポンピングセルと該電気化学的センシングセルとを含んで構成される一体の電気化学的素子内に形成された、該電気化学的ポンピングセルの第一の電極と該電気化学的センシングセルの第三の電極とがそれぞれ実質的に露呈せしめられる、外部の被測定ガス存在空間に連通せしめられ且つ被測定ガスが該被測定ガス存在空間から所定の拡散抵抗の下に導かれる内部空所と、

前記電気化学的素子内に形成された、前記電気化学的ポンピングセルの第二の電極と前記電気化学的センシングセルの第四の電極とがそれぞれ実質的に露呈せしめられる基準ガス存在空間とを、

含むことを特徴とする電気化学的装置。

(2) 前記内部空所が、前記第一の板状の固体電解質及び／又は前記第二の板状の固体電解質の板面に平行な方向に拡がる平坦な空所である特許請求の範囲第1項記載の電気化学的装置。

(3) 前記内部空所が、前記第一の板状の固体電解質と前記第二の板状の固体電解質との間に形成される特許請求の範囲第1項又は第2項記載の電気化学的装置。

(4) 前記内部空所の被測定ガス存在空間側の開口部付近に、所定の拡散抵抗を与える多孔質層を設けた特許請求の範囲第1項乃至第3項の何れかに記載の電気化学的装置。

(5) 前記内部空所が、所定の拡散抵抗を与える厚みを有する平坦な空所として形成され、該内部

空所自体が直接に拡散抵抗手段として機能せしめられている特許請求の範囲第1項乃至第3項の何れかに記載の電気化学的装置。

- (6) 前記内部空所が、所定のガス導入孔を通じて前記被測定ガス存在空間に連通されている特許請求の範囲第4項又は第5項記載の電気化学的装置。
- (7) 前記内部空所が、その端部において前記被測定ガス存在空間に直接に開口せしめられており、且つ前記電気化学的センシングセルの第三の電極が、該内部空所の開口部分より所定距離だけ奥部に入り込んだ部位に配置せしめられている特許請求の範囲第4項又は第5項記載の電気化学的装置。
- (8) 前記内部空所の厚みが、該内部空所を規定する二つの相対向する内部空所規定面を橋絡するセラミック支持部材にて規定されている特許請求の範囲第6項又は第7項記載の電気化学的装置。
- (9) 前記第一の電極と前記第三の電極とが、前記

極に近接して該二つの固体電解質部分を接続する開口部が設けられた高抵抗領域を有している特許請求の範囲第1項乃至第12項の何れかに記載の電気化学的装置。

- 04 前記電気化学的素子が、前記電気化学的ポンピングセルまたは前記化学的センシングセルに対して、一体的に設けられた所定のヒーター層を有し、該ヒーター層による加熱によって該電気化学的素子が所定の温度に加熱せしめられるようにした特許請求の範囲第1項乃至第13項の何れかに記載の電気化学的装置。
- 05 前記電気化学的センシングセルの第三の電極及び第四の電極が、互いに、前記第二の固体電解質の同一の平面上に若しくは同一の平面内に実質的に配置されている特許請求の範囲第1項乃至第14項の何れかに記載の電気化学的装置。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は、電気化学的装置に係り、特に平板状の固体電解質を用いた電気化学的セルを含む、積

内部空所に相対向して露呈せしめられている特許請求の範囲第1項乃至第8項の何れかに記載の電気化学的装置。

- 00 前記内部空所と前記基準ガス存在空間とが、略同一の平面上に位置せしめられている特許請求の範囲第1項乃至第9項の何れかに記載の電気化学的装置。
- 01 前記基準ガス存在空間が、大気に連通せしめられている特許請求の範囲第1項乃至第10項の何れかに記載の電気化学的装置。
- 02 前記電気化学的ポンピングセルの第一の電極の電極と前記電気化学的センシングセルの第三の電極とが、共通極とされている特許請求の範囲第1項乃至第11項の何れかに記載の電気化学的装置。
- 03 前記電気化学的素子が、前記電気化学的ポンピングセルの第二の電極の接する固体電解質部分と前記電気化学的センシングセルの第四の電極の接する固体電解質部分とを電気的に区画し、且つ前記電気化学的ポンピングセルの第一の電

層構造の電気化学的装置における改良に関するものである。

(従来技術とその問題点)

従来より、固体電解質を用いた電気化学的セルを含む電気化学的装置、例えば、自動車用内燃機関の排気ガス中の酸素濃度を検出する酸素センサとして、ジルコニア磁器等の酸素イオン伝導性の固体電解質を用いた、酸素濃度電池の原理を利用して酸素濃度を求めるセンサ等が知られている。また、かかる酸素センサと同様な濃度電池の原理を利用した水素、窒素、炭酸ガス等の検出器や、ポンプ等の電気化学的装置も知られている。そして、そのような装置の電気化学的セルにおいて用いられる固体電解質としては、これまで有底円筒形状を為すものが一般的であったが、その生産性やコストの点から、また固体電解質内への複雑な構造の組込みの容易性等の点から、近年、かかる固体電解質を平板状と為し、そして所定の電極を該固体電解質の面上に設けて電気化学的セルを構成した、積層構造の電気化学的装置が検討されて

きている。

ところで、かかる積層構造の装置における電気化学的セルにあっては、一般に、板状の固体電解質と少なくとも一対の電極とを組み合わせられて構成されており、そしてそのようなセル構造を有する電気化学的セルの二つが積層されて一体化される一方、外部の被測定ガス存在空間に連通せしめられた、被測定ガスが予め定められた拡散抵抗の下に導き入れられる内部空所（キャビティ）が、その積層構造内に形成されると共に、かかる内部空所に各セルの一つの電極がそれぞれ露呈せしめられるようになっている。そして、電気化学的セルの一方をポンピングセルとして用いて、そのポンピング作用によって、かかる内部空所内の被測定ガス中の測定成分の濃度を制御せしめることにより、他方の電気化学的セルをセンシングセルとして、該内部空所内の雰囲気と所定の基準ガスとの間における測定成分の濃度差に基づいて発生する起電力が測定されるようになっている。

而して、そのような積層された電気化学的ポン

ピングセルと電気化学的センシングセルの電極の一つをそれぞれ内部空所に露呈せしめた構造の装置にあっては、かかる内部空所に露呈せしめられる一つの電極と共に、センシングセルの一対の電極を構成する他の一つの電極は基準ガスに曝されているが、ポンピングセルの一対の電極を構成する他の一つの電極は、適当な多孔質保護層を介して、直接被測定ガスに接するように配置せしめられていた。従って、被測定ガスがリッチ雰囲気の場合、かかるポンピングセルの一対の電極を構成する他の一つのポンピング電極は、リッチ雰囲気中の腐食性乃至は還元性のガス、例えばCO、炭化水素等によって劣化される問題があった。更に例えば、自動車排気ガスの測定においてエンジンより排出されるガス等は化学的に非平衡の状態にあり、且つ活性であるため、それらのガスが電極に直接触れると、そのガス成分による溶解作用やその析出等により電極が劣化せられる傾向があり、また排気ガスの流速が極めて速く、このために電極として通常用いられる白金の蒸発等による

劣化も無視できないものであった。また、リッチ雰囲気以外の他の被測定ガスにあっても、被測定ガス中の微粒子によって、該被測定ガスに接するポンピング電極が汚れて、劣化する問題を内在しているのである。

（解決手段）

ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、ポンピング電極の汚れ、還元性のガスによる電極の劣化の改善を図り得る、改良された構造の電気化学的装置を提供するものであり、そのために、次のような特徴を備えているのである。

すなわち、本発明に従う電気化学的装置は、（a）第一の板状の固体電解質とこの固体電解質に接して設けられ且つ該固体電解質を間にして互いに対向するように配置された第一及び第二の電極とを含む電気化学的ポンピングセルと、（b）第二の板状の固体電解質とこの固体電解質に接して設けられた第三及び第四の電極とを含む電気化学的センシングセルと、（c）前記電気化学的ポン

ピングセルと該電気化学的センシングセルとを含んで構成される一体の電気化学的素子内に形成された、該電気化学的ポンピングセルの第一の電極と該電気化学的センシングセルの第三の電極とがそれぞれ実質的に露呈せしめられる、外部の被測定ガス存在空間に連通せしめられ且つ被測定ガスが該被測定ガス存在空間から所定の拡散抵抗の下に導かれる内部空所と、（d）前記電気化学的素子内に形成された、前記電気化学的ポンピングセルの第二の電極と前記電気化学的センシングセルの第四の電極とがそれぞれ実質的に露呈せしめられる基準ガス存在空間とを含むことを、特徴とするものである。

かかる本発明に従えば、電気化学的ポンピングセルの第二の電極は、電気化学的センシングセルの第四の電極（基準電極）と共に、電気化学的素子内に形成された基準ガス存在空間に露呈せしめられ、そして内部空所内に露呈された第一の電極との間において、所定の電気化学的ポンピング作用が行なわれるものであるところから、かかる第

二の電極が従来の如く被測定ガスに晒されることはなく、従って該第二の電極の被測定ガスによる汚れや劣化の問題は悉く解消され得ることとなったのである。

加えて、かかる本発明の構造にあっては、電気化学的ポンピングセルの第一の電極と第二の電極が、固体電解質を間にして、相対向するように配置せしめられているところから、そのポンピングダンスを効果的に小さくすることが出来、そしてそれによって、前記内部空所内の雰囲気制御のために、それら二つの電極間に印加せしめられるポンプ電圧を低くすることが出来るところから、かかる電気化学的ポンピングセルの固体電解質(第一)の劣化が効果的に抑制されることとなり、また電気化学的センシングセル側への影響を小さくすることが出来るのである。

なお、かかる本発明に従う電気化学的装置にあっては、前記内部空所は、一般に、前記第一の板状の固体電解質及び／又は前記第二の板状の固体電解質の板面に平行な方向に拡がる平坦な空所と

通に採用される。

また、本発明の好ましい実施態様に従えば、上記の如き拡散抵抗手段としての平坦な内部空所内には、それを規定する二つの相対向する内部空所規定面、換言すれば平坦な該内部空所の平坦面に垂直な方向の相対向する二つの平坦空間規定面を橋絡するセラミック支持部材が配置されて、かかる内部空所の所定の拡散抵抗を与える厚みが規定されるように構成されている。

さらに、本発明の一つの実施形態にあっては、電気化学的ポンピングセルの第一の電極と電気化学的センシングセルの第三の電極とが、それらセルを含んで構成される一体の電気化学素子内に形成された内部空所に相対向して露呈せしめられるようになっており、更に基準ガス存在空間は一般に大気に連通せしめられることとなる。

加えて、本発明の好ましい実施態様に従えば、電気化学的ポンピングセルと電気化学的センシングセルとを含んで構成される一体の電気化学素子は、該ポンピングセルの第二の電極の接する固

して設けられ、またそれら第一及び第二の板状の固体電解質の間に形成されることとなる。そしてまた、かかる内部空所は、所定の拡散抵抗を与える厚みを有する平坦な空所として形成されて、該内部空所自体が直接に拡散抵抗手段として機能せしめられる構造が、本発明においては好適に採用されるのである。なお、この拡散抵抗手段として機能する平坦な内部空所は、所定のガス導入孔を通じて外部の被測定ガス存在空間に連通せしめられる他、その一端部において被測定ガス存在空間に直接に開口せしめられた構造としても形成され得、それら何れの場合にあっては、電気化学的センシングセルの第三の電極は、該内部空所の被測定ガス存在空間側の連通部若しくは開口部分より所定距離だけ奥部に入り込んだ部位に配置せしめられることとなる。

さらに、内部空所の被測定ガス存在空間側の開口部付近に所定の拡散抵抗を与える多孔質層を形成し、この多孔質層を介して第一、第三の電極が被測定ガスに晒される構造も、本発明において好

体電解質部分と該センシングセルの第四の電極の接する固体電解質部分とを電気的に区画し、且つ該ポンピングセルの第一の電極に近接して該二つの固体電解質部分を接続する開口部が設けられた高抵抗領域を有するように構成され、これによって第一の電極と第二の電極との間のポンピング電流に基づく抵抗分極が、電気化学的センシングセル側における第三の電極と第四の電極との間の電位差の測定に与える影響を効果的に軽減することが出来、以て検出精度を効果的に高めることが出来るのである。

なお、本発明にあっては、被測定ガスの温度が低く、電気化学的素子を構成する電気化学的セルの固体電解質が充分な高温度に保持されない場合においては、その性能を十分に発揮し得なくなるところから、適当なヒーターによって、該固体電解質が加熱せしめられるようにすることが望ましく、そのような場合においては、一般に、前記電気化学的素子に対して、所定のセラミックヒーター層が一体的に設けられることとなる。

(実施例)

以下、本発明を更に具体的に明らかにするために、図面に示す実施例に基づいて、本発明の構成を詳細に説明することとする。

先ず、第1図は、本発明に従う電気化学的装置の一具体例である酸素センサの一例である積層構造の電気化学的素子（センサ素子）部分の展開図であり、第2図は、その長手方向の断面を示す図である。それらの図において、10は、ジルコニア磁器の如き固体電解質からなる平板状のセル基板（第二の固体電解質）であり、このセル基板10の内側の面、即ち排気ガス等の被測定ガスに晒される側とは反対側の面に、例えば白金よりなる第三の電極（以下、測定電極とする）及び第四の電極（以下、測定電極とする）が所定距離隔ててそれぞれ設けられて、このセル基板10と測定電極12と基準電極14とによって、電気化学的センシングセル16が構成されているのである。また、電気化学的ポンピングセル18は、上記セル基板10と同様な固体電解質からなる平板状の2

枚のセル基板（第一の固体電解質）20、22を積層し、その積層物の両側の面の相対向する位置に密着するように、白金などからなる多孔質な第一の電極（以下、内側ポンプ電極とする）24及び第二の電極（以下、外側ポンプ電極とする）26がそれぞれ配設されることによって、構成されている。

そして、かかる電気化学的センシングセル16と電気化学的ポンピングセル18とが、適当なセラミック材料（ここでは、セル基板10、20、22と同様なジルコニア磁器が用いられている）からなるH型スペーサ部材28を介して積層せしめられて、それらセル間に、被測定ガスを所定の拡散抵抗の下に導き入れ得る内部空所としての平坦空間30が形成され、この平坦空間30に電気化学的センシングセル16の測定電極12及び電気化学的ポンピングセル18の内側ポンプ電極24がそれぞれ露呈せしめられている。より詳しくは、平坦空間30は、所定の拡散抵抗を与える厚みを有するH型スペーサ部材28の一方の切欠部

32によって、センシングセル16のセル基板10とポンピングセル18のセル基板20との間に該H型スペーサ部材28の厚みに略相当する厚さで形成され、そしてそれらセル基板10及び20の一端部において、外部の被測定ガス存在空間に直接に開口せしめられているのである。なお、センシングセル16の測定電極12は、そのような平坦空間30の奥部に位置するように配設されている。

また、かかる平坦空間30内には、その開口部近傍に位置して、粒子状のセラミック支持体34が点在せしめられ、このセラミック支持体34によって、第2図に示される如く、セル基板10及び20の相対向する面である上下の平坦空間規定面36、38が橋絡せしめられて、かかる平坦空間30の開口部附近における厚みが規定されるようになっている。

さらに、電気化学的ポンピングセル18を構成する2枚のセル基板20、22の間には、第2図に示される如く、該ポンピングセル18の外側ポ

ンプ電極26に接する固体電解質22部分からセンシングセル16側の固体電解質（10、28）部分を仕切るように、高低坑領域としての、アルミナ等からなる絶縁層40が層状に設けられている。この絶縁層40は、ポンピングセル18の外側ポンプ電極26からスペーサ部材28を通して直線的にセンシングセル16の電極12、14に電流が流れないように配設され、そしてポンピングセル18を構成する内側ポンプ電極24と外側ポンプ電極26との間に所定距離入り込んだ形態において形成された開口部42を有している。そして、この開口部42が、内側ポンプ電極24に対して所定の距離を隔てて近接せしめられているのである。

一方、電気化学的ポンピングセル18の外側ポンプ電極26が設けられた側には、それぞれ、セル基板10、20、22と同様な固体電解質からなるU字型のスペーサ部材44及び蓋部材46が積層一体化せしめられ、以て前記電気化学的センシングセル16と共に、一体の電気化学的素子（

センサ素子) 2を構成しており、且つその素子2内部に基準ガス存在空間としての空気通路48を形成している。即ち、H型スペーサ部材28の他方の切欠部50、セル基板20、22の切欠部52、54、スペーサ部材44の切欠部56が上下からセル基板10及び蓋部材46によって覆蓋されることにより、該セル基板10と蓋部材46との間に、それら切欠部50、52、54、56を合わせた形状の空気通路48が形成されているのであり、且つその空気通路48は、素子2端部において開口して、大気に連通せしめられるようになっているのである。そして、この空気通路48内に露呈せしめられた状態において、センシングセル16の基準電極14及びポンピングセル18の外側ポンプ電極26がそれぞれ位置せしめられている。

なお、かかる空気通路48内には、蓋部材46の内面に密着するようにセラミックヒーター層60が設けられている。このセラミックヒーター層60は、ヒーターエレメント62を高抵抗ジルコ

ニアやアルミナ等の電気絶縁性セラミック材料からなる絶縁層64、66にて挟んでなるものであり、スペーサ部材44のU字形状の内側空間に位置するように配置されて、蓋部材46上に密着・一体化せしめられている。

また、本実施例にあっては、ヒーターエレメント62の耐久性と各セルに対する絶縁性を両立させるために、絶縁層66は多孔質なアルミナで形成され、更に絶縁層64は中央にスリットを配した構造の気密質な高抵抗ジルコニアにて形成されている。

従って、このような構造の電気化学的素子2を有する装置にあっては、電気化学的ポンピングセル18の内側ポンプ電極24と外側ポンプ電極26との間に、それらのリード部を通じて外部の電源から所定の直流電圧が印加せしめられることによって、よく知られているように、その直流の電流量に比例した割合において、平坦空間30内の被測定ガス中の酸素を、第一の固体電解質であるセル基板20、22を通じて、それらセル基板の

積層方向(面直角方向)に移動せしめて、空気通路48内に汲み出したり、或いはその逆に、空気通路48内の基準ガス(空気)中の酸素を平坦空間30内に汲み入れたりするようにされる。また、一方では、電気化学的センシングセル16の測定電極12と基準電極14との間において、平坦空間30内の雰囲気中の酸素濃度と空気通路48内の基準ガス(空気)中の酸素濃度との差に基づいて惹起される起電力が、それら電極のリード部を通じて、外部に設けられた所定の機器(図示せず)によって測定され、これによって、かかる平坦空間30の開口部から所定の拡散抵抗の下に導かれる被測定ガス中の酸素濃度が検出されたり、或いは未燃焼成分濃度が検出されたりすることとなるのである。

そして、このような構造の電気化学的素子2を備えた電気化学的装置は、理論空燃比の状態での燃焼により発生せしめられる排気ガス等の中性の雰囲気ガスを被測定ガスとして、その酸素分圧を検出するために用いられ得ることは勿論、電気化学的

ポンピングセル18による酸素ポンプ機能にて、平坦空間30の奥部に位置する電気化学的センシングセル16の測定電極12の周囲の雰囲気中の酸素分圧を制御し得るところから、酸素分圧が理論空燃比の酸素分圧より高いリーン雰囲気中の排気ガスを被測定ガスとする所謂リーチバーンセンサとして、更にはリッチ領域、換言すれば燃料が過剰の状態において燃焼せしめて得られる、酸素分圧が理論空燃比の酸素分圧より低く、未燃焼成分が多量に存在する領域の排気ガスを被測定ガスとして、その中の未燃焼成分を検出して、そのような排気ガスを発生するエンジンの燃焼状態を知るセンサ、所謂リッチバーンセンサとしても、好適に使用され得るものである。そして、本発明の効果は、このリッチバーンセンサとして使用された場合において、より一層効果的に発揮されることとなるのである。

なお、このリッチバーンセンサとして使用される場合において、ポンピング電流(直流電流)は、リーチバーンセンサの場合とは異なり、内側ポン

ブ電極24側から外側ポンプ電極26側に流され、それによって空気通路48内の基準物質、例えばかかる通路48が連通せしめられた大気中の酸素が平坦空間30側に移動せしめられるようにされる。それ故に、内側ポンプ電極24の近傍において、平坦空間30内を所定の拡散抵抗の下に拡散してきた被測定ガス中の未燃焼成分が、かかる外側ポンプ電極26側から内側ポンプ電極24側に移動せしめられた酸素によって燃焼、反応せしめられ、そしてそのような反応によって変化せしめられた平坦空間30内の雰囲気電極が電気化学的センシングセル16の二つの電極、すなわち測定電極12及び基準電極14によって求められる起電力の変化により、目的とする未燃焼成分存在量、ひいてはそのような未燃焼成分量を与える燃焼状態(A/F値)が検出されることとなる。

特に、このようなリッチバーンセンサとして使用される場合において、外部の被測定ガスはCO、炭化水素等の腐食性乃至は還元性のガスとなっているが、電気化学的ポンピングセル18の外側ボ

ンプ電極26はそのような還元性のガスに晒されることはなく、空気通路48内に露呈せしめられるものであるところから、そのようなガスによる汚れ乃至は劣化の問題は、全く惹起されることのないのである。また、電気化学的ポンピングセル18の内側ポンプ電極24や電気化学的センシングセル16の測定電極12が露呈せしめられる平坦空間30は、外部の被測定ガス存在空間に連通せしめられてはいるが、電気化学的ポンピングセル18のポンピング作動によって、リッチでもリーンでもない略中性の雰囲気に保持される場合には、それら内側ポンプ電極24や測定電極12が劣化されることもないのである。

また、かかる平坦空間30内が中性の雰囲気に保持されない場合にあっても、内側ポンプ電極24および測定電極12は、平坦空間30の奥部に配置せしめられて、外部の被測定ガス存在空間から所定の拡散抵抗の下に導かれる被測定ガスに対してのみ晒されるようになっており、そしてこの平坦空間30内に導き入れられる被測定ガスは、

壁面等との衝突或いは気体分子相互間の衝突により化学平衡の状態になっており、しかも気体の流動も殆んど無いところから、ガス成分の溶解作用やその析出或いは電極の蒸発による電極の劣化も効果的に抑制し得ることとなる。

また、かかる構造の電気化学的素子2にあっては、セル基板20、22を間にして、内側ポンプ電極24と外側ポンプ電極26とが相対向して配置せしめられた構造となっているところから、ポンプインピーダンスが効果的に小さく為され得ることとなり、これによって電気化学的ポンプセル18をポンプ作動せしめるに要するポンプ電圧を低くすることができることとなり、以て該ポンピングセル18を構成する固体電解質、即ちセル基板20、22の劣化を効果的に抑制し得るのである。このポンプ電圧を低くできる効果は、固体電解質の分解電圧以下になった場合には、より好ましいものとなる。また、電気化学的センシングセル16側へのポンプ電圧の影響を低減して、その検出精度を効果的に高め得ることとなったのであ

る。

加えて、かかる実施例の構造にあっては、平坦空間30の開口部付近に位置する部位において、該平坦空間30を規定する上下の平坦空間規定面36、38が複数のセラミック支持体34によって橋絡せしめられ、それによって実質的に平坦空間30の厚みが規定されているところから、かかる平坦空間30の変形が効果的に防止され得て、その拡散抵抗を所定の値に制御出来ることとなり、以て素子間における拡散抵抗のバラツキを著しく少なく為し得るのである。換言すれば、セル基板10とセル基板20の相対向する平坦空間規定面36、38を橋絡するセラミック支持体34の大きさによって平坦空間30の厚み、特に該平坦空間30の開口部付近の厚みが制御せしめられて、目的とする平坦空間30の厚み、即ち目的とする所定の拡散抵抗を有する細隙な平坦空間として有利に形成され得るのである。

なお、このセラミック支持体34は、前述した如く粒子状とされても良いが、所定の大きさで平

平坦空間30内に配置されたり、また、平坦空間開口部付近に所定の拡散抵抗を示す多孔質層を配置して、セラミック支持体34或いは多孔質層を含めた全体で被測定ガス存在空間と平坦空間30とを所定の拡散抵抗下に連通しても良い。

また、上記実施例の電気化学的素子2においては、絶縁層40によって、電気化学的センシングセル16が電気化学的ポンピングセル18側とは電気的に区画されているところから、電気化学的ポンピングセル18における抵抗分極の影響を効果的に排除せしめることが可能である。

さらに、上記実施例の電気化学的素子2においては、セラミックヒーター層60が一体的に設けられており、これによって電気化学的素子2が所定の温度に加熱せしめられるようになっているために、電気化学的装置としての酸素センサは、被測定ガスの温度が低い場合にあっては、センシングセル16やポンピングセル18のセル基板10や20、22を効果的に所望の温度に加熱せしめ得る利点がある他、かかるヒーター層60が空気

通路48内に配置せしめられて、電気化学的素子2の外部に露出せしめられたり或いは被測定ガス雰囲気と直接に晒されるものでないところから、ヒーター層60の剥離や被測定ガスによる劣化等の問題を効果的に解消せしめ得る利点を有している。

なお、かかる電気化学的素子2において、それを構成する電気化学的センシングセル16や電気化学的ポンピングセル18の中心的部材であるセル基板10、20、22を構成する固体電解質としては、好適に採用される前述のジルコニア磁器の他、窒化アルミニウム、 SrCeO_3 、 Bi_2O_3 、希土類酸化物系固溶体、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{YO}_{3-\alpha}$ 等が用いられることとなる。

また、かかる電気化学的素子2の積層、形成に際しては、所定の固体電解質からなるセル基板10、20、22の生糸地上に、スクリーン印刷手法によって電極12、14、24、26及びそのリード部をそれぞれ印刷せしめ、そして平坦空間形成部材であるH型スペーサ部材28の生糸地を

間にして、目的とする電気化学的素子を構成するように重ね合わせ、更に空気通路48を形成するためのスペーサ部材44や蓋部材46の生糸地を重ね合わせて、全体を焼結、一体化せしめる等の公知の手法が、適宜に採用されるのである。

そして、このような同時一体焼結手法によって目的とする電気化学的素子2を形成する場合においては、各電極12、14、24、26やそれらのリード部も同時に焼成されるようにすることが望ましく、その場合において、それらの電極やリード部は、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウムの如き白金族金属を主体とする材料を用いて印刷し、その焼成によって、電極乃至はリード部が形成されるようにすることが望ましい。なお、そのような電極やリード部の剥離、断線等が生ずるのを防止するために、それら電極、リード部中にジルコニア、イットリア、アルミナ等のセラミックス微粉末を混入せしめて、その焼成時にその接する層との一体化の向上を図ることが望ましい。

また、平坦空間30の厚みを規定するセラミック支持体34としては、二つの平坦空間規定面36、38を橋絡するために、それら平坦空間規定面を形成するセル基板10や20と同一の材質からなるものを用いることが望ましく、また平坦空間30の目的とする厚さと同一若しくはそれよりもやや大きめの粒子径のものが好適に用いられることとなる。また、このセラミック支持体は、粒子形状のものに限られるのではなく、帯状等の他の形状のものであっても何等差支えなく、何れの場合においても、平坦空間30の拡散抵抗を所定の大きさにするように、該平坦空間内30に配置せしめられることとなる。

なお、本発明に従う電気化学的装置は、以上の構造に限定されるものでは決してなく、その他の構造のものにも有効に適用され得るものであり、例えば、第3図及び第4図に示されるような構造であっても良いのである。

すなわち、それらの図には、内部に設けられた所定の拡散抵抗を有する平坦空間30をガス導入

孔70にて外部の被測定ガス存在空間に連通せしめた構造の酸素センサ素子（電気化学的素子2）が示されている。このガス導入孔70は、電気化学的センシングセル16を構成するセル基板10を貫通する細長な矩形孔であり、平坦空間30を二等分するように素子2の長手方向に位置せしめられている。そして、かかるガス導入孔70に対する平坦空間30の開口部近傍に位置して、第4図に示される如く、上下の平坦空間規定面を橋絡するセラミック支持体34、34が配置せしめられて、かかる平坦空間30の厚みを規定するようになっている。

また、電気化学的センシングセル16の基準電極14は、セル基板10の内側の面にそれぞれ設けられた、空気通路48に露呈せしめられる板状電極部分14aと、該板状電極部分14aから素子2先端に向かって、平坦空間30を挟むようにそれぞれ延びる、該板状電極部分14aとは同電位となる二本の線状電極部分14b、14bとからなっている。また、かかるセンシングセル16

ル基板20、22とから構成されている。

なお、ポンピングセル18の外側、即ち外側ポンプ電極26が設けられた側には、前記実施例と同様に、スペーサ部材44と蓋部材46とが一体化された構造の蓋部材74が積層・一体化せしめられ、これによって、電気化学的素子2内に基準ガス空間としての空気通路48が形成されて、この空気通路48にポンピングセル18の外側ポンプ電極26及びセンシングセル16の板状電極部分14aがそれぞれ露呈せしめられているのである。また、この空気通路48内に位置するように、蓋部材74の内面には、前記実施例と同様な構造のセラミックヒーター層60が一体的に密着、配置せしめられている。

このような構造の電気化学的素子にあっては、前例の素子と同様な効果が達成され得ると共に、センシングセル16の測定電極12とポンピングセル18の内側ポンプ電極24とが共通極とされているところから、一つの電極を省略することが出来、以て素子構造を簡略化せしめ得る利点があ

る。測定電極12は、電気化学的ポンピングセル18の内側ポンプ電極24と共通極とされ、該ポンピングセル18のセル基板20上に分割配置せしめられている。なお、このような測定電極12の分割配置は、中央部においてガス導入孔70に連通する平坦空間30の奥部に該測定電極を位置せしめるためである。また、かかる測定電極12の上には、適当なセラミック材料からなる多孔質な電極保護層72が設けられている。

従って、本実施例においては、電気化学的センシングセル16は、それぞれ固体電解質からなるセル基板10及びスペーサ部材28と、二分割された測定電極12と、基準電極14（板状電極部分14a+線状電極部分14b）とから構成されることとなり、また電気化学的ポンピングセル18は、かかるセンシングセル16の測定電極12との共通極である内側ポンプ電極24と、二分割された該内側ポンプ電極24に相対向して配置された二分割の外側ポンプ電極26と、それらポンプ電極24、26間に位置せしめられた二枚のセ

リ、また基準電極14を構成する線状電極部分14bが測定電極12に近接配置せしめられることとなるために、それら電極間のインピーダンスを低くすることが出来、以て検出精度を高め得る利点もある。

加えて、本実施例の如き構造の電気化学的素子2においては、ポンプ電極でもある測定電極12と基準電極14との間において起電力が測定されるものであるために、ポンピングセル18の二つの電極24、26間の抵抗分極の影響を受け易いが、該ポンピングセル18の外側ポンプ電極26側の固体電解質部分22に対して、センシングセル16の固体電解質部分（10、28、20）が絶縁層40にて電気的に区画せしめられているところから、そのような抵抗分極の影響を極力回避して、起電力を検出することが出来、以て検出精度を、かかる観点からも高めることが出来るのである。

また、本実施例にあっては、ガス導入孔70を所定の拡散抵抗を示す拡散抵抗手段として利用で

き、その場合は、平坦空間の拡散抵抗に加えて、或いは平坦空間の拡散抵抗より大きくすることにより平坦空間の拡散抵抗を無視するように形成することができる。

また、第5図に示された、酸素センサに用いられる電気化学的素子2は、素子両側部にそれぞれ開口する二つの平坦空間30、30を有しているところに特徴があり、前記二つの実施例のものに比べて、平坦空間30の入口面積（合計量）が大きくされているところから、レスポンスが早い特徴がある。即ち、平坦空間30を形成するためのスペーサ部材76がその両側部においてそれぞれ切り欠かれ、そしてこのスペーサ部材76が、センシングセル16とポンピングセル18との間に介在せしめられて一体化されることにより、かかるスペーサ部材76の両側部の切欠部78、78によって、素子側方に開口する二つの平坦空間30、30が形成されているのである。そして、この二つの平坦空間30、30のそれぞれの奥部に位置するように、センシングセル16の分割され

た二つの測定電極12、12が配置され、更にポンピングセル18の内側ポンプ電極24も二分割されてそれぞれ配置せしめられ、それら平坦空間30、30のそれぞれの開口部から所定の拡散抵抗の下に導き入れられる被測定ガスに接触せしめられるようになっている。

なお、このような電気化学的素子2を用いた構造の酸素センサ（電気化学的装置）においても、センシングセル16の測定電極12や基準電極14及びポンピングセル18の内側ポンプ電極24や外側ポンプ電極26は、それぞれ平坦空間30内及び空気通路48内に配置せしめられて、外部の被測定ガスに対して、直接に接触せしめられない構造となっているところから、本発明に従う有用な効果を享受し得ることは言うまでもないところである。また、本実施例にあっても、セラミックヒーター層60がセンシングセル16の外側に密着されて一体的に形成されているところから、電気化学的素子2の有効な加熱が為され得る特徴も備えている。

更に図示はされていないが、本発明は、特願昭58-218400号などに示される如き、電気化学的素子内に形成された内部空所（キャビティ）が、所定の拡散抵抗を有するピンホール等のオリフィスを通じて外部の被測定ガス存在空間に連通せしめられるようにされた構造を有する電気化学的装置にも、有利に適用されるものである。

以上、本発明の幾つかの実施例について説明してきたが、本発明の電気化学的装置は、そのような例示の具体的構造のみに限定して解釈されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変形、修正、改良等を加えた形態において実施され得るものであって、本発明は、そのような実施形態のものをも含むものであること、言うまでもないところである。

また、本発明に係る電気化学的装置は、特にリッチバーンセンサに好適に適用され得るものであるが、前述の如く、理論空燃比の付近で燃焼せしめて得られる排ガスを被測定ガスとするセンサに

も適用できることは勿論、リーン領域の排ガスを被測定ガスとするリーンバーンセンサにも好適に適用され得、更にその他の構造の酸素センサにも適用され得るものである。更には、酸素以外の窒素、炭酸ガス、水素等の流体中の電極反応に関与する成分の検出器或いは制御器等にも適用され得るものである。

（発明の効果）

以上の説明から明らかなように、本発明に従う電気化学的装置は、電気化学的ポンピングセルと電気化学的センシングセルとを含んで構成される一体的な電気化学的素子内に形成された、被測定ガスが所定の拡散抵抗の下に導き入れられる内部空所内に、該ポンピングセルの第一の電極及び該センシングセルの第三の電極を露呈せしめる一方、同様に、電気化学的素子内に形成された基準ガス存在空間内に、該ポンピングセルの第二の電極と該センシングセルの第四の電極とを配置せしめ、更に該ポンピングセルの第一の電極と第二の電極とを固体電解質を間にして相対向して配置せしめ

るようにしたものであって、特に、ポンピングセルの第二の電極が従来の如く外部の被測定ガスに晒されるものではないところから、かかる第二の電極の被測定ガスによる汚れや劣化を効果的に防止せしめ得ると共に、ポンピングセルにおけるポンプインピーダンスを小さくして、所定の電気化学的ポンピング作用を為すためのポンプ電圧を効果的に低減せしめることにより、固体電解質の劣化を抑制せしめ、またセンシングセル側へのポンプ電圧の影響を小さく為し得るようにしたものであって、そこに本発明の大きな工業的意義が存するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る電気化学的装置の一つである酸素センサの一例におけるセンサ素子部分の展開構造を示す斜視説明図であり、第2図は第1図におけるII-II断面図である。第3図及び第5図は、それぞれ、本発明に従う電気化学的装置としての酸素センサにおけるセンサ素子の異なる例を示す第1図に相当する図であり、第4図及び第

6図は、それぞれ、第3図及び第5図におけるIV-IV断面図及びVI-VI断面図である。

2：電気化学的素子

10：セル基板（第二の固体電解質）

12：測定電極（第三の電極）

14：基準電極（第四の電極）

14：電気化学的センシングセル

18：電気化学的ポンピングセル

20、22：セル基板（第一の固体電解質）

24：内側ポンプ電極（第一の電極）

26：外側ポンプ電極（第二の電極）

28：H型スペーサ部材 30：平坦空間

34：セラミック支持体

36、38：平坦空間規定面

40：絶縁層

42：開口部

44：スペーサ部材

46：蓋部材

48：空気通路

60：セラミックヒーター層

62：ヒーターエレメント

64、64：絶縁層

70：ガス導入孔

72：電極保護層

74：蓋部材

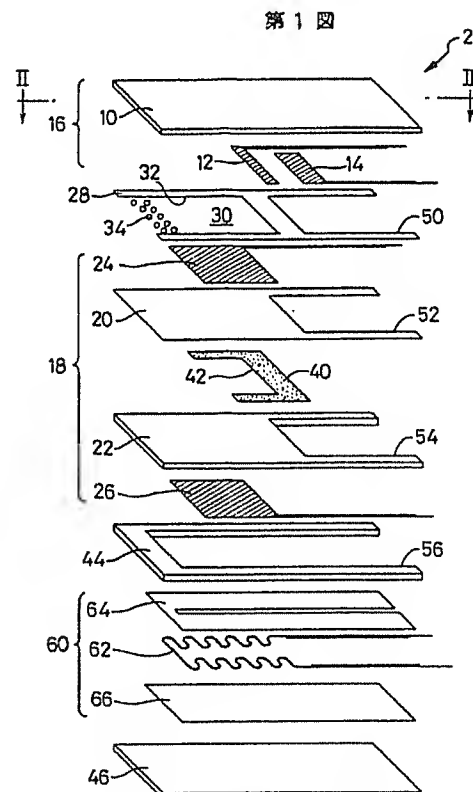
76：スペーサ部材

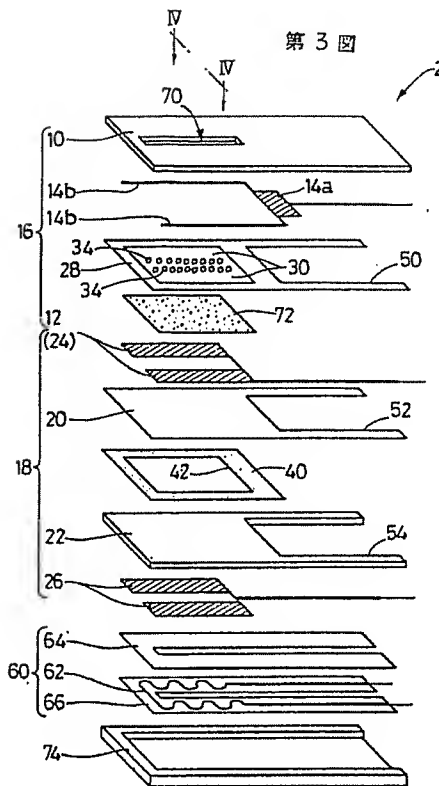
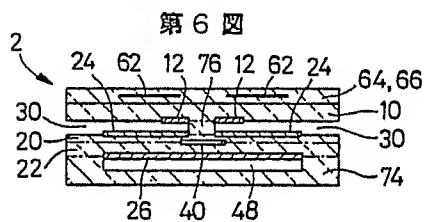
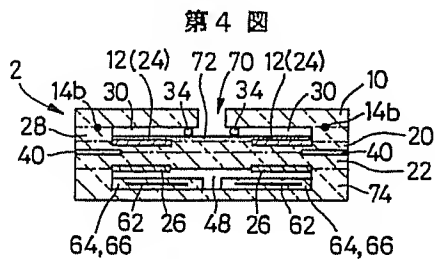
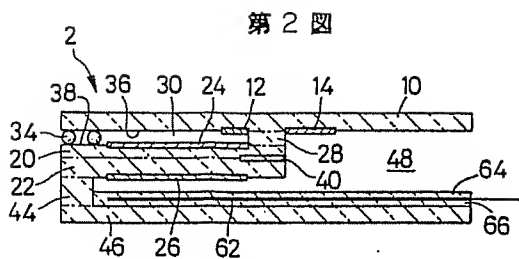
78：切欠部

出願人 日本碍子株式会社

代理人 弁理士 中 島 三千雄

(ほか2名)





第5圖

